

⑤

Int. Cl. 2:

**C 08 L 75/00**

⑱ **BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND**

C 08 G 18/00

C 09 D 3/72

**DEUTSCHES PATENTAMT**



**DE 26 42 073 A 1**

⑪

# **Offenlegungsschrift 26 42 073**

⑫

Aktenzeichen:

P 26 42 073.5

⑬

Anmeldetag:

18. 9. 76

⑭

Offenlegungstag:

23. 3. 78

⑳

Unionspriorität:

⑫ ⑬ ⑭

⑤④

Bezeichnung:

Verfahren zur Herstellung von Kunststoffen

⑦①

Anmelder:

Bayer AG, 5090 Leverkusen

⑦②

Erfinder:

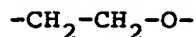
Wenzel, Wolfgang, Dr.; Dieterich, Dieter, Dr.; 5090 Leverkusen

**DE 26 42 073 A 1**

Patentanspruch

Verfahren zur Herstellung von Ester- und/oder Urethan-  
gruppen aufweisenden Kunststoffen auf der Basis von ohne  
Zusatz von Fremdvernetzungsmitteln Luft- und/oder Hitze-  
vernetzbaaren Ester- und/oder Urethangruppen aufweisenden  
oligomeren Kunststoffvorläufern , dadurch gekennzeichnet,  
daß man Ester- und/oder Urethangruppen aufweisende Kunst-  
stoffvorläufer, welche

- a) ein Durchschnittsmolekulargewicht von weniger als  
20 000 aufweisen,
- b) einen Erweichungspunkt von mindestens 40°C aufweisen,
- c) 4 bis 180 Milliäquivalente pro 100 g an ionischen Gruppen  
bzw. an in ionischen Gruppen überführbaren Gruppen und/  
oder 2 bis 20 Gew.-% an innerhalb einer Polyätherkette  
eingebauten Äthylenoxid - Einheiten der Formel



enthalten, und welche

- d) mit Luftsauerstoff reaktive olefinische Doppelbindungen  
und/oder Sulfhydrylgruppen und/oder unter dem Einfluß  
von Hitze freie Isocyanatgruppen bildende blockierte  
Isocyanatgruppen aufweisen,

bei einer Temperatur unterhalb des Erweichungsbereichs der  
Kunststoffvorläufer in stückiger oder grobpulvriger Form in  
Wasser einträgt oder mit Wasser übergießt, wobei gegebenenfalls

vorliegende in ionische Gruppen überführbare Gruppen vor, während oder nach dem Zusammenbringen der Kunststoffvorläufer mit Wasser gegebenenfalls zumindest teilweise in an sich bekannter Weise in ionische Gruppen überführt werden, und man die sich im Anschluß hieran spontan bildende lagerstabile Dispersion auf ein Substrat appliziert und auf-trocknet, wobei man gegebenenfalls durch Zugabe von Sikkativen vor, während oder nach der Applikation oder wobei man gegebenenfalls nach der Applikation durch Hitzeeinwirkung für eine Vernetzung des letztlich erhaltenen Flächengebildes Sorge trägt.

---

Zentralbereich  
Patente, Marken  
und Lizenzen

---

5090 Leverkusen, Bayerwerk

Wr-by-kl

17. Sep. 1973

Verfahren zur Herstellung von Kunststoffen

Die vorliegende Erfindung betrifft ein neues Verfahren zur Herstellung von Kunststoffen über die Zwischenstufe wäßriger Dispersionen oligomerer Kunststoff-Vorläufer mit die Dispergierbarkeit der Kunststoff-Vorläufer in Wasser gewährleistenden hydrophilen Gruppen und unter dem Einfluß von Luftsauerstoff und/oder unter dem Einfluß von Hitze reaktionsfähigen Gruppen und anschließender Überführung der in Wasser dispergierten Kunststoff-Vorläufer in vernetzte hochmolekulare Flächengebilde.

Verfahren zur Herstellung von stabilen, wäßrigen Kunststoffdispersionen beispielsweise von Polyurethan-Polyharnstoff-Dispersionen sind bekannt (z.B. DBP 1 182 946, DBP 1 178 586, DAS 1 237 306, DOS 1 495 745, DOS 1 595 602, DOS 1 770 068, DOS 2 019 324, DOS 2 314 512, vgl. auch D. Dieterich et al, Angew. Chem. 82, 53 (1970)). Die beschriebenen Dispersionen beruhen auf dem Prinzip, in eine makromolekulare Kette eines Polyurethan-(Polyharnstoff-)Moleküls hydrophile Zentren ein-

zubauen. Diese hydrophilen Zentren oder sogenannten inneren Emulgatoren sind in den bekannten Dispersionen ionische Gruppen oder Ätherfunktionen. Die Gruppen werden entweder in das Präpolymer in Form spezieller Diole eingebaut oder als modifizierte Amine zur Kettenverlängerung der Präpolymeren eingesetzt, die je mindestens zwei endständige NCO-Funktionen besitzen..

Zur Herstellung der bisher bekannten Dispersionen kann man sich verschiedener Verfahren bedienen, die z.B. in D. Dieterich und H. Reiff, Angew. makromol. Chemie 26, 85 (1972) beschrieben sind. Im allgemeinen wird entweder die Lösung eines Polyurethans in einem organischen Lösungsmittel in eine wässrige Dispersion übergeführt oder es wird eine Präpolymerstufe mit oder ohne Lösungsmittel in flüssiger Form in Wasser dispergiert. Man kann beispielsweise ein flüssiges NCO-Gruppen aufweisendes Präpolymerionomer unter kräftigem Rühren in Wasser eintragen, wobei zunächst eine Emulsion des Präpolymeren entsteht, die durch Kettenverlängerung mit Wasser oder einem Di- oder Polyamin zum hochmolekularen Polyurethanharnstoff weiterreagiert.

Eine besonders einfach durchzuführende Dispergiermethode wurde in der deutschen Offenlegungsschrift 1 913 271 (bzw. US-Patent 3 756 992) beschrieben. Danach wird ein zur Addition von Formaldehyd unter Bildung von Methylolgruppen befähigter fester oder flüssiger Polyurethanpolyelektrolyt durch Vermischen mit Wasser dispergiert und durch Zugabe von Formaldehyd bzw. Formaldehyderivaten in einen Methylolgruppen aufweisenden Polyurethanpolyelektrolyten überführt. Dieser wird in der Dispersion oder auch auf einem Substrat zum hochmolekularen Polyurethan auskondensiert.

Zur Dispergierung wird der rührbaren Schmelze solange Wasser zugesetzt, bis das Wasser die kontinuierliche Phase bildet, wobei im allgemeinen zunächst die Stufe einer W/O-Emulsion durchlaufen

wird. Man kann auch bei erhöhter Temperatur ein W/O-Emulsion herstellen, die beim Abkühlen in eine O/W-Emulsion übergeht. Die Herstellung der Dispersion wird praktisch immer bei erhöhter Temperatur, vorzugsweise zwischen 50 und 120°C durchgeführt. Dies ist notwendig, einmal weil die zu dispergierende Präpolymerstufe bei Raumtemperatur eine zu hohe Viskosität aufweist und daher zur Dispergierung aufwendige Apparate, wie Schneckenmaschinen erforderlich wären, zum anderen auch deshalb, weil der Dispergiervorgang im allgemeinen umso rascher verläuft, je höher die angewandte Temperatur ist. Auch die Dispergierung lösungsmittelfreier Schmelzen von NCO-Präpolymeren wird praktisch stets bei erhöhter Temperatur vorgenommen.

Obwohl die beschriebene Arbeitsweise gegenüber der Herstellung von Dispersionen aus Lösungen wirtschaftlich sehr vorteilhaft ist und mit einfachen Mitteln durchgeführt werden kann, befriedigt sie doch nicht alle Bedürfnisse der Praxis. So lassen sich nach diesem Verfahren nichtionische Dispersionen gar nicht oder nur mit Schwierigkeiten herstellen, da die Dispergierbarkeit von Polyurethan-Vorstufen, welche hydrophile Polyätherreste enthalten, mit steigender Temperatur abnimmt. Dies bedeutet, daß zur Dispergierung bei den erforderlichen höheren Temperaturen stärker hydrophiliert werden muß, als für die spätere Dispersionsstabilität notwendig ist. Dadurch wird die Wasserfestigkeit der Produkte nachteilig beeinflusst. Andererseits wäre gerade die Herstellung von durch hydrophile Äthergruppen modifizierten Polyurethanen wünschenswert, weil diese Dispersionen eine gute Froststabilität besitzen.

Übliche Ionomerdispersionen weisen im allgemeinen ungenügende Froststabilität auf, wodurch Lagerung und Versand in der kalten Jahreszeit kostspielig werden, weil geheizte Lagerräume benötigt werden. Abgesehen davon ist der Transport wässriger Dispersionen über größere Entfernungen grundsätzlich unbefriedigend, weil große Wassermengen aufwendig transportiert werden müssen.

809812/0288

Es besteht daher ein dringendes Bedürfnis, Dispersionen aus Feststoffen und Wasser beim Verarbeiter herzustellen, so wie dies bei der Herstellung von organischen Lösungen allgemein üblich ist.

Ein Schritt in diese Richtung sind die bekannten redispergierbaren Pulver. Die Herstellung dieser Pulver ist technisch aufwendig und aus wirtschaftlichen Gründen nicht von Vorteil, da von einer fertigen Dispersion ausgegangen wird, die durch kostenintensives Gefriertrocknen oder Sprühtrocknen zu Pulver verarbeitet wird (DAS 1 729 201). Wünschenswert wäre somit ein Verfahren zur Herstellung eines lagerstabilen Feststoffes, der zu einem späteren Zeitpunkt in eine wässrige Dispersion überführt werden kann, ohne den beschriebenen Umweg über eine wäßrige Primärdispersion gehen zu müssen.

Auf diese Weise käme der Vorteil der Anwendung von Polymeren aus wässriger Phase auch ökonomisch voll zur Geltung.

Die Lösung dieses Problems wurde bisher allgemein als prinzipiell nicht möglich betrachtet, da Dispersionen als metastabile Zweiphasensysteme nicht spontan durch einen Lösungsvorgang entstehen können, sondern im Gegenteil dazu tendieren unter dem Einfluß chemischer oder physikalischer Änderungen irreversibel Feststoffe abzuscheiden, weshalb die Stabilisierung der Dispersionen eine technisch sehr bedeutungsvolle Rolle spielt. Tatsächlich ist es, wie jeder Fachmann weiß, in der Regel nicht möglich aus Dispersionen abgeschiedene Überzüge durch Einwirkung von Wasser wieder in eine Dispersion zurückzuverwandeln. Die technische Anwendbarkeit von Dispersionen beruht auf dieser Unmöglichkeit der einfachen Redispergierung. Ausnahmen sind hoch hydrophile Dispersionsüberzüge die jedoch auf Grund ihrer mangelnden Wasserfestigkeit keine technische Bedeutung haben.

809612/0289

Nunmehr wurde überraschenderweise gefunden, daß bestimmte feste Kunststoff-Vorläufer bei Temperaturen unterhalb ihres Erweichungsbereichs bei Berührung mit Wasser spontan in stabile Dispersionen übergehen, so daß solche festen Kunststoff-Vorläufer in stückiger oder grobpulvriger Form in Wasser eingetragen oder mit Wasser übergossen werden können und so zu Dispersionen quasi "gelöst" werden können. In die Kunststoff-Vorläufer können hierbei bestimmte, nachstehend näher beschriebene, reaktive Zentren eingebaut werden, so daß die aus den Dispersionen hergestellten Flächegebilde durch Einwirkung von Luftsauerstoff und/oder von Hitze ohne Zusatz von Fremdvernetzungsmitteln vernetzt werden können. Hierdurch ist die Bildung von völlig wasserfesten, hochwertigen Filmen und Beschichtungen möglich.

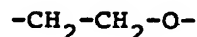
Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung von Ester- und/oder Urethangruppen aufweisenden Kunststoffen auf der Basis von ohne Zusatz von Fremdvernetzungsmitteln Luft- und/oder Hitzevernetzbaaren Ester- und/oder Urethangruppen aufweisenden oligomeren Kunststoffvorläufern, dadurch gekennzeichnet, daß man Ester- und/oder Urethangruppen aufweisende Kunststoffvorläufer, welche

- a) ein Durchschnittsmolekulargewicht von weniger als 20 000 aufweisen,
- b) einen Erweichungspunkt von mindestens 40°C aufweisen,

809812/0288



- c) 4 bis 180 Milliäquivalente pro 100 g an ionischen Gruppen bzw. an in ionischen Gruppen überführbaren Gruppen und/oder 2 bis 20 Gew.-% an innerhalb einer Polyätherkette eingebauten Äthylenoxid - Einheiten der Formel



enthalten, und welche

- d) mit Luftsauerstoff reaktive olefinische Doppelbindungen und/oder Sulfhydrylgruppen und/oder unter dem Einfluß von Hitze freie Isocyanatgruppen bildende blockierte Isocyanatgruppen aufweisen,

bei einer Temperatur unterhalb des Erweichungsbereichs der Kunststoffvorläufer in stückiger oder grobpulvriger Form in Wasser einträgt oder mit Wasser übergießt, wobei gegebenenfalls vorliegende in ionische Gruppen überführbare Gruppen vor, während oder nach dem Zusammenbringen der Kunststoffvorläufer mit Wasser gegebenenfalls zumindest teilweise in an sich bekannter Weise in ionische Gruppen überführt werden, und man die sich im Anschluß hieran spontan bildende lagerstabile Dispersion auf ein Substrat appliziert und auf-trocknet, wobei man gegebenenfalls durch Zugabe von Sikkativen vor, während oder nach der Applikation oder wobei man gegebenenfalls nach der Applikation durch Hitzeeinwirkung für eine Vernetzung des letztlich erhaltenen Flächengebildes Sorge trägt.

809812/0288

Vorzugsweise wird das Auftrocknen der Dispersion bei Temperaturen zwischen 20 und 180°C durchgeführt. Wie bereits aus der obigen Formulierung ersichtlich, können die gegebenenfalls in den Kunststoff-Vorläufern vorliegenden ionischen Gruppen auch dadurch gebildet werden, daß in den Kunststoff-Vorläufer zunächst die entsprechenden in ionische Gruppen überführbaren Gruppen, d.h. insbesondere tert. Aminogruppen, Carboxylgruppen oder Sulfonsäuregruppen eingebaut werden, die dann vor, während oder nach dem Zusammenbringen des Kunststoff-Vorläufers mit Wasser, vorzugsweise während des Zusammenbringens des Kunststoff-Vorläufers mit Wasser, zumindest teilweise in die entsprechenden ionischen Gruppen durch Quaternierung (von tert. Aminogruppen) oder vorzugsweise Neutralisation überführt werden. So wäre es im Prinzip möglich, zunächst ein tert. Aminogruppen, Carboxylgruppen oder Sulfonsäuregruppen aufweisendes Vorprodukt aufzubauen, die potentionellen ionischen Gruppen dann durch die entsprechende Reaktion in Abwesenheit von Wasser in ionische Gruppen zu überführen und dann anschließend mit Wasser in Kontakt zu bringen bzw. die genannten potentionellen ionischen Gruppen aufweisende Kunststoff-Vorläufer zunächst mit Wasser und erst später mit dem entsprechenden Neutralisationsmittel umzusetzen. Vorzugsweise geschieht jedoch die Überführung der potentionellen ionischen Gruppen während des Dispergiervorgangs indem zur Dispergierung eines basischen Kunststoff-Vorläufers Wasser bzw. eine wäßrige Lösung mit einem pH-Wert von unter  $< 6$ , d.h. eine wäßrige Säure und zur Dispergierung eines sauren Gruppen enthaltenden Kunststoff-Vorläufers eine wäßrige Lösung, d.h. eine wäßrige Base mit einem pH-Wert von  $> 8$  eingesetzt wird.

Die beim erfindungsgemäßen Verfahren einzusetzenden Kunststoff-Vorläufer sind zum Teil bekannt. Es handelt sich dabei um übliche Ester- und/oder Urethangruppen aufweisende Polykondensate, bzw. Polyadditionsprodukte, d.h. insbesondere um Polyester, Polyesterurethane, Polyurethane oder Polyurethanharnstoffe aus den für den Aufbau dieser Kunststoffe bekannten Ausgangskomponenten. Es ist lediglich dafür Sorge zu tragen, daß das rechnerische Molekulargewicht der Kunststoff-Vorläufer unter 20 000 und vorzugsweise zwischen 700 und 10 000 liegt. Dies bedeutet, daß bei der Herstellung von Polyesterurethanen, Polyurethanen oder Polyurethanharnstoffen mit einem Äquivalentverhältnis NCO/akt. H-Atome  $\leq 1$  und bevorzugt  $< 0,9$  gearbeitet wird, bzw. daß durch Mitverwendung von monofunktionellen Ausgangsmaterialien (einwertige Alkohole, monofunktionelle NCO-Blockierungsmittel und/oder Monoisocyanate) für einen Kettenabbruch vor Erreichen der genannten kritischen Molekulargewichtsgrenze Sorge getragen wird. Im Falle der Herstellung von für das erfindungsgemäße Verfahren ebenfalls geeigneten Urethangruppen-freien Polyestern bedeutet die oben gemachte Einschränkung bezüglich des Molekulargewichts, daß die Mengenverhältnisse und Funktionalität der Ausgangsmaterialien so gewählt werden, daß das genannte Molekulargewicht nicht überschritten wird, bzw. daß die Kondensationsreaktion vor Erreichen der genannten kritischen Molekulargewichtsgrenze abgebrochen wird. Weiterhin sollen die beim erfindungsgemäßen Verfahren einzusetzenden Kunststoff-Vorläufer bei Raumtemperatur feste Stoffe sein, d.h. einen Erweichungsbereich von über 40°C aufweisen. Die Erweichungsbereiche der Kunststoff-Vorläufer lassen sich beispielsweise mittels der Differenzialthermoanalyse (DTA) bestimmen (R.Bonart, L.Morbitzer und H.Rinke, Kolloid-Z. u. Z Polymere 240, 807 (1970); H.U. Herwig, ibid 211, 34 (1966)).

809812/0289

Die Kunststoff-Vorläufer müssen sich bei Raumtemperatur zerkleinern lassen, so daß sie in stückiger oder pulveriger Form zur Anwendung kommen können. Weiterhin müssen die Kunststoff-Vorläufer 4 bis 180 Milliäquivalente/100 g an ionischen Gruppen bzw. an in ionische Gruppen überführbaren Gruppen und/oder 2 bis 20 Gew.-% an innerhalb von Polyätherketten eingebauten Äthylenoxideinheiten der Formel  $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-$  enthalten. Dabei ist es auch denkbar, daß die Kunststoff-Vorläufer mehr als 100 Milliäquivalente/100 g an in ionische Gruppen überführbaren Gruppen aufweisen, von denen dann allerdings nur ein Teil neutralisiert wird, so daß im letztendlich dispergierten Kunststoff-Vorläufer maximal 180 Milliäquivalente/100 g an ionischen Gruppen vorliegen. Für die Dispergierbarkeit der Präpolymeren ist es eine wichtige Voraussetzung, daß sie 4 bis 180 Milliäquivalente/100 g an ionischen Gruppen und/oder 2 bis 20 Gew.-% an Äthylenoxid-Einheiten enthalten. Falls daher zunächst Kunststoff-Vorläufer hergestellt werden, die keine Äthylenoxid-Einheiten und nur potentielle ionische Gruppen aufweisen, müssen diese potentiellen ionischen Gruppen wie oben dargelegt in ionische Gruppen überführt werden. Es ist jedoch auch denkbar, beispielsweise einen Kunststoff-Vorläufer herzustellen, welcher potentielle ionische Gruppen beispielsweise tert.-Aminogruppen und Äthylenoxid-Einheiten aufweist, welcher dann ohne Überführung der tert.-Aminogruppen in die entsprechenden Ammoniumgruppen bereits dispergierbar ist, falls der Gehalt an Äthylenoxid-Einheiten innerhalb des genannten Bereichs liegt. Die Überführung der potentiellen ionischen Gruppen in ionische Gruppen ist somit nur dann zwingend erforderlich, wenn keine sonstigen die Dispergierbarkeit gewährleistenden Gruppen vorliegen. Es ist unvorteilhaft, eine maximale Menge an ionischen Gruppen mit einer maximalen Menge an Äthylenoxidgruppen zu kombinieren, da die Hydrophilie für die meisten Anwendungszwecke zu hoch ist. Beim erfindungsgemäßen Verfahren einzusetzende Kunststoff-Vorläufer sind somit solche, welche als hydrophile Gruppen ausschließlich ionische Gruppen oder ionische und Äthylenoxid-Einheiten oder ausschließlich Äthylenoxid-Einheiten

809812/0289

aufweisen. Die beiden erstgenannten Varianten sind hierbei bevorzugt. Die besonders bevorzugt beim erfindungsgemäßen Verfahren einzusetzenden Urethangruppen aufweisenden Präpolymeren weisen 4 bis 50 Milliäquivalent/100 g an (potentiellen) ionischen Gruppen und 0 bis 17 Gew.-% an Äthylenoxid-Einheiten  $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-$  auf. Die besonders bevorzugt beim erfindungsgemäßen Verfahren einzusetzenden Urethangruppen-freien Präpolymeren weisen 20 - 150 Milliäquivalente/100 g an (potentiellen) ionischen Gruppen und keine Äthylenoxid-Einheiten auf.

Die beim erfindungsgemäßen Verfahren einzusetzenden Kunststoff-Vorläufer weisen im übrigen reaktive Zentren auf, aufgrund derer eine Vernetzung durch Einwirkung von Luftsauerstoff und/oder durch Einwirkung von Hitze ermöglicht wird. Es handelt sich bei diesen reaktiven Zentren um olefinische Doppelbindungen, Sulfhydrylgruppen oder blockierte Isocyanatgruppen, wobei beliebige Kombinationen der genannten drei Arten von reaktiven Zentren denkbar sind. Wesentlich ist lediglich, daß mindestens eine Art der genannten reaktiven Zentren vorliegt. Im statistischen Mittel sollen hierbei pro 1000 Molekulargewichtseinheiten des Kunststoff-Vorläufers 0,2 bis 3, vorzugsweise 0,5 bis 1,5 derartiger reaktiver Zentren vorliegen, wobei pro Molekül des Kunststoff-Vorläufers im statistischen Mittel mindestens zwei derartige reaktive Zentren bzw. im Falle von olefinischen Doppelbindungen mindestens ein reaktives Zentrum vorliegen müssen. Im Falle einer angestrebten Hitzevernetzung über blockierte Isocyanatgruppen ist selbstverständlich die gleichzeitige Anwesenheit von mit Isocyanatgruppen unter Additionsreaktion reagierenden Gruppen beispielsweise von Hydroxyl-, Carboxyl-, Urethan- oder Harnstoffgruppen im Molekül des Vorläufers Voraussetzung. Bei einer angestrebten oxidativen Vernetzung über olefinische Doppelbindungen empfiehlt sich die Mitverwendung der bekannten

809812/0289

Sikkative (z.B. Kobalt- Mangan, oder Bleisalze der Linol-, Harz- und Naphthensäuren) in Mengen von 0,05 bis 5,0 Gew.-% bezogen auf festen Kunststoff-Vorläufer. Die Zugabe der Sikkative erfolgt vorzugsweise zu der wäßrigen Dispersion des Kunststoff-Vorläufers vor deren Applikation.

Im übrigen erfolgt die Herstellung der Kunststoff-Vorläufer nach den bekannten Methoden zur Herstellung von Polyurethanen, Polyharnstoffen und Polyestern aus den bekannten Aufbau-komponenten.

Die Herstellung von erfindungsgemäß als Kunststoff-Vorläufer geeigneten Polyestern erfolgt durch Kondensation von Polyhydroxylverbindungen mit Polycarbonsäuren bzw. Polycarbonsäureanhydriden bzw. durch Umesterungsreaktionen der aus der Alkydharzchemie bekannten Art, wie sie beispielsweise in Houben-Weyl "Methoden der organischen Chemie", Georg Thieme Verlag Stuttgart (1963), Band 14/2, Seiten 30 ff oder in Ullmanns Enzyklopädie der technischen Chemie (Urban und Schwarzenberg München/Berlin) (1963) Band 14, Seiten 99 ff beschrieben sind. Ausgangsmaterialien zur Herstellung der Polyester sind in diesen Literaturstellen ebenfalls beschrieben. Es sind beispielsweise geeignet

- a) mehrwertige Alkohole des Molekulargewichtsbereichs 62 - 200 wie z. B. Äthylenglykol, 1,2-Propandiol, Tetramethylenglykol, Buten-(2)-1,4-diol, Neopentylglykol, Bis-(2-Hydroxyäthyl)-bisphenol A, Sorbit, Trimethylolpropanmonoalkyläther, Hexamethylenglykol, 1,4-Dihydroxy-cyclohexan, Perhydro-bis-phenol A, Glycerin, Trimethyloläthan, Trimethylolpropan oder Pentaerythrit;
- b) Polycarbonsäuren des Molekulargewichtsbereichs 90 - 300 wie z. B. Oxalsäure, Bernsteinsäure, Adipinsäure, Phthalsäure, Isophthalsäure, Terephthalsäure, Tetrahydrophthal-

809812/0289

säure, Hexahydrophthalsäure, Endomethylen-tetrahydrophthalsäure, Dimerfettsäure, Fumarsäure oder Maleinsäure;

- c) natürliche Fette und Öle, wie z. B. Rizinusöl, Leinöl, Sonnenblumenöl, Sojaöl, dehydratisiertes Rizinusöl, Erdnußöl, Safflöröl oder Baumwollsaatöl.

Neben diesen Ausgangsmaterialien können bei der Herstellung der Polyester auch einwertige Ausgangsmaterialien d. h.

- a) Monocarbonsäuren des Molekulargewichtsbereichs 30 - 300 wie Ameisensäure, Essigsäure, Buttersäure, Leinölfettsäure oder Benzoesäure, Kokosölfettsäure, Rizinolsäure, Rizinenfettsäure oder Sojaölfettsäure, Hexahydrobenzolsäure, Toluylsäure,  $\alpha$ -Äthylhexansäure, Acrylsäure, Crotonsäure oder Ölsäure.
- b) einwertige Alkohole des Molekulargewichtsbereichs 32 - 200 wie z. B. Methanol, n-Octanol, Stearylalkohol, Allylalkohol, Äthylglykol, Cyclohexanol oder Trimethylolpropandiallyläther.

mitverwendet werden.

Die Mitverwendung von Aminen wie z.B. Hexamethyldiamin oder 4,4'-Diaminodiphenylmethan bei der Herstellung der Polyester unter Ausbildung von Polyester-Polyamid-Strukturen ist ebenfalls denkbar.

Bei der Verwendung der Polyester als erfindungsgemäß einzusetzende Kunststoff-Vorläufer ist der gleichzeitige Einbau von olefinisch ungesättigten Doppelbindungen bzw. von Sulfhydrylgruppen gegenüber dem Einbau von blockierten Isocyanatgruppen bevorzugt. Der Einbau von Sulfhydrylgruppen in die Polyester gelingt beispielsweise durch Mitverwendung geeigneter Mengen an Mercaptogruppen aufweisenden Alkoholen oder Aminen wie z.B. 2-Mercaptoäthanol,

$\alpha$ -Monothioglycerin,  $\alpha, \gamma$ -Dithioglycerin,  $\alpha, \beta$ -Dithioglycerin, 2-Mercaptopropanol, 2,2-Dimethylol-butylmercaptan bzw. 3- oder 4-Mercaptoanilin, 2-Mercaptophenylendiamin, 2-Mercapto-p-toluidin, 4-Mercapto-o-toluidin, 2,6-Diamino-4-mercapto-toluol oder 2-Mercapto-7-aminonaphthalin.

Der Einbau von olefinisch ungesättigten Doppelbindungen erfolgt durch die oben bereits angedeutete Mitverwendung von ungesättigten Ausgangsmaterialien.

Der Einbau von ionischen Gruppen bzw. von in ionische Gruppen überführbaren Gruppen, insbesondere den im Falle der Polyester bevorzugten Carboxylat- bzw. Carboxylgruppen, gelingt auf einfacher Weise dadurch, daß man die Kondensationsreaktion bei einer Säurezahl des Polyesters von ca. 30 bis 200 abbricht. Sulfonsäuregruppen bzw. Sulfonatgruppen können z. B. durch Mitverwendung eines Sulfonatgruppen enthaltenden Diols oder von Sulfoisophthalsäure eingebaut werden.

Der Einbau von innerhalb einer Polyätherkette angeordneten Äthylenoxideinheiten gelingt auf einfache Weise durch Mitverwendung von Äthylenoxideinheiten aufweisenden Mono- oder Polyhydroxypolyäther vorzugsweise des Molekulargewichtsbereichs 1000 bis 3000 wie sie in bekannter Weise durch Alkoxylierung unter Mitverwendung von Äthylenoxid von geeigneten Startermolekülen, beispielsweise der Art der oben bereits beispielhaft genannten ein- oder mehrwertigen Alkohole, erhalten werden. Bei der Herstellung dieser Polyäther muß selbstverständlich Äthylenoxid als Äthylenoxid eingesetzt werden. Daneben können jedoch auch andere Äthylenoxide wie insbesondere Propylenoxid mitverwendet werden.

Die Einhaltung der erfindungswesentlichen Molekulargewichtsbegrenzung wird entweder durch Mitverwendung geeigneter Mengen an monofunktionellen Ausgangsmaterialien oder durch Abbruch der Polykondensationsreaktion vor einem Überschreiten der Molekulargewichtsgrenze erreicht. Das Äquivalent-  
Le'A 17: 452 **809812/0288**



verhältnis a) der im Falle von Umesterungsreaktionen gegebenenfalls bereits zumindest teilweise in veresteter Form vorliegenden Carboxylgruppen zu b) im Falle von Umesterungsreaktionen gegebenenfalls zumindest teilweise bereits in veresteter Form vorliegenden Hydroxylgruppen sowie gegebenenfalls ebenfalls vorliegenden Aminogruppen liegt bei der Herstellung der Polyester bzw. Polyesteramide im allgemeinen zwischen 0,5:1 und 1,5 : 1. Das Äquivalentverhältnis zwischen im Falle von Umesterungsreaktionen gegebenenfalls bereits zumindest teilweise in veresteter Form vorliegenden Hydroxylgruppen zu Aminogruppen liegt im allgemeinen zwischen 1:0 und 1:0,5.

Die Herstellung der Polyester kann sowohl einstufig als auch zweistufig erfolgen. Im letztgenannten Fall wird vorzugsweise ein Hydroxylgruppen haltiger Polyester mit einer unter 15 liegenden Säurezahl zwecks Einbaus weiterer Carboxylgruppen mit Säureanhydriden der oben beispielhaft genannten Art weiter umgesetzt.

Die erfindungswesentliche Voraussetzung, daß die als Kunststoff-Vorläufer einzusetzenden Polyester einen über 40°C liegenden Erweichungspunkt aufweisen, kann auf einfache Weise durch geeignete Auswahl der Ausgangsmaterialien gewährleistet werden. Im allgemeinen führt eine durch Mitverwendung von höher als difunktionellen Ausgangsmaterialien erreichbare Verzweigung sowie die Mitverwendung von aromatischen bzw. hydroaromatischen Ausgangsmaterialien zu einer Erhöhung des Erweichungspunktes bzw. -bereichs.

Neben den Polyestern stellen Polyurethane bzw. Polyurethan-Polyharnstoffe die zweite wichtige Gruppe der beim erfindungsgemäßen Verfahren einsetzbaren Kunststoff-Vorläufer dar. Derartige Urethangruppen aufweisende für das erfindungsgemäße Verfahren geeignete Kunststoff-Vorläufer, d.h. Präpolymere, werden aus den bekannten Ausgangskomponenten der Polyurethanchemie wie vorzugsweise Polyesterpolyolen und/oder Polyhydroxypolyäthern und/oder niedermolekularen Polyolen sowie gegebenen-

falls difunktionellen "Kettenverlängerungsmitteln" und den üblichen Polyisocyanaten in an sich bekannter Weise aufgebaut. Besonders hervorzuheben ist, daß vorzugsweise auch tri- und polyfunktionelle sowie monofunktionelle Reaktionskomponenten eingesetzt werden können, wodurch verzweigte Präpolymere gebildet werden, bzw. ein gegebenenfalls erwünschter Kettenabbruch erreicht werden kann.

Geeignete Polyesterpolyole sind beispielsweise solche des Molekulargewichtsbereichs 350 - 4000 vorzugsweise 370 bis 2000 wie sie durch Umsetzung von Dicarbonsäuren der bereits oben beispielhaft genannten Art mit überschüssigen Mengen an mehrwertigen Alkoholen der ebenfalls bereits oben beispielhaft genannten Art in an sich bekannter Weise zugänglich sind.

Geeignete Polyätherpolyole sind die bekannten Alkoxylierungsprodukte des Molekulargewichtsbereichs 400 - 4000, vorzugsweise 400 bis 2000, wie sie durch Anlagerung von vorzugsweise Äthylenoxid und/oder Propylenoxid an mehrwertige Startermoleküle wie beispielsweise Wasser, Ammoniak, mindestens zwei N-H-Bindungen aufweisende Amine oder die bereits oben beispielhaft genannten niedermolekularen Polyole zugänglich sind.

Geeignete niedermolekulare Polyole sind insbesondere solche des Molekulargewichtsbereichs 62-400, wie z.B. die bereits oben beispielhaft genannten niedermolekularen Polyole, oder auch niedere Polyätherpolyole wie Diäthylenglykol, Tripropylen-

glykol oder Diäthylenglykol.

Geeignete Kettenverlängerungsmittel sind neben den soeben genannten niedermolekularen zweiwertigen Alkoholen insbesondere auch einfache Diamine wie z.B. Hexamethyldiamin oder 1-Amino-3,3,5-trimethyl-5-aminomethyl-cyclohexan.

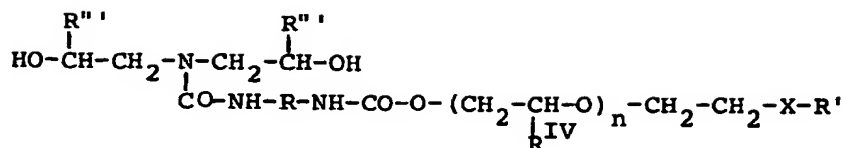
Geeignete Polyisocyanate sind alle beliebigen Polyisocyanate der Polyurethanchemie, wie sie beispielhaft in US-PS 3 756 992 Kolonne 6, Zeile 45 bis Kolonne 7, Zeile 19 beschrieben sind, vorzugsweise jedoch die in der Polyurethanchemie bevorzugten Diisocyanate, wie z.B. 2,4- und/oder 2,6-Diisocyanatotoluol, 4,4'-Diisocyanatodiphenylmethan, Hexamethyldiisocyanat oder 1-Isocyanato-3,3,5-trimethyl-5-isocyanatomethylcyclohexan.

Die Herstellung der beim erfindungsgemäßen Verfahren als Kunststoff-Vorläufer einsetzbaren Polyurethane erfolgt in an sich bekannter Weise nach dem Einstufenverfahren oder nach dem Präpolymer-Prinzip, wobei, wie bereits dargelegt, vorzugsweise die Mengenverhältnisse der Reaktionspartner so gewählt werden, daß das Äquivalentverhältnis NCO/akt. H-Atome  $< 1$  und bevorzugt  $< 0,9$  ist.

Auch bei den hier beschriebenen Poly- bzw. Oligourethanen gelten die oben bei der Beschreibung der Polyester gemachten Ausführungen bezüglich des Gehalts an hydrophilen Gruppen, bzw. bezüglich des Gehalts an reaktiven Zentren.

Die Einführung von ionischen Gruppen bzw. von in ionische Gruppen überführbaren Gruppen in die als Kunststoff-Vorläufer einzusetzenden Oligourethane geschieht in an sich bekannter Weise durch Mitverwendung von ionischen Gruppen bzw. in ionische Gruppen überführbare Gruppen aufweisende Verbindungen mit Isocyanatgruppen oder vorzugsweise mit gegenüber Isocyanatgruppen reaktionsfähigen Gruppen, wie dies beispielsweise in allen Einzelheiten im US-Patent 3 756 992 beschrieben ist.

Die in den erfindungsgemäß einzusetzenden Oligourethanen bevorzugt vorliegenden Äthylenoxid-Einheiten werden vorzugsweise durch Mitverwendung von seitenständigen Polyalkylenoxid-Ketten aufweisenden Diolen gemäß DT-OS 2 314 512 und/oder durch Mitverwendung von Polyalkylenoxid-Seitenketten aufweisenden Diisocyanaten gemäß DT-OS 2 314 513 beim Aufbau der Präpolymeren eingeführt. In Ergänzung der in diesen Veröffentlichungen gemachten Offenbarung sei jedoch darauf hingewiesen, daß es auch möglich ist, anstelle der dort beschriebenen seitenständige Polyäthylenoxid-Einheiten aufweisenden Diöle oder Diisocyanate solche einzusetzen, die in der Polyalkylenoxid-Seitenkette neben Polyäthylenoxid-Einheiten auch andere Alkylenoxid-Einheiten insbesondere Propylenoxid-Einheiten aufweisen. Wesentlich allein ist, daß die Menge an Äthylenoxid-Einheiten mindestens so bemessen wird, daß das entstehende Präpolymer den oben angegebenen Gehalt an Äthylenoxid-Einheiten aufweist. Die besonders bevorzugten beim erfindungsgemäßen Verfahren mitzuverwendenden nichtionischen hydrophilen Aufbaukomponenten entsprechen der Formel



in welcher

- R für einen zweiwertigen Rest steht, wie er durch Entfernung der Isocyanatgruppen aus einem Diisocyanat des Molekulargewichtes 112 bis 1 000 erhalten wird,
- X für Sauerstoff oder -NR"- steht,
- R' und R" gleich oder verschieden sind und für einwertige Kohlenwasserstoffreste mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen stehen,
- R'' für Wasserstoff oder einen einwertigen Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen steht und
- n eine ganze Zahl von 4 bis 89 bedeutet und
- R<sup>IV</sup> für Wasserstoff oder (entsprechend den obengemachten Ausführungen) auch teilweise für eine Methylgruppe steht.

Eine weitere Methode zur Einführung von Äthylenglykoläthersegmenten besteht in der Mitverwendung von Di- oder Polyhydroxypolyäthern, welche eine entsprechende Anzahl solcher Segmente tragen oder von Tri- bzw. Tetraäthylenglykol.

Der Aufbau der erfindungsgemäß einzusetzenden Oligourethane entspricht den bekannten Verfahren des Standes der Technik und erfolgt beispielsweise nach den Methoden des US-Patents 3 756 992, wobei die dort genannten Aufbaukomponenten mitverwendet werden können, bzw. wobei neben den dort genannten, bzw. anstelle der dort genannten Aufbaukomponenten mit ionischen Gruppen bzw. mit in ionischen

Gruppen überführbaren Gruppen die zuletztgenannten Aufbaukomponenten mit nichtionischen hydrophilen Segmenten mitverwendet werden. Wesentlich für das erfindungsgemäße Verfahren ist, daß das NCO-freie Oligourethan bei Raumtemperatur als Feststoff vorliegt. Dies kann beispielsweise dadurch erreicht werden, daß beim Aufbau der Oligourethane vorzugsweise niedermolekulare Aufbaukomponenten bevorzugt eingesetzt werden, so daß in den Oligourethanen eine hohe Konzentration an zur Bildung von Wasserstoff-Brücken befähigten Urethan- und/oder Harnstoffgruppen vorliegt. Auch die Mitverwendung von höher als difunktionellen Aufbaukomponenten und die dadurch ermöglichte Verzweigung des Oligourethan-Moleküls trägt dazu bei, daß bei Raumtemperatur Feststoffe vorliegen.

Der Einbau der erfindungswesentlichen, eine Vernetzung durch Luftsauerstoff bzw. durch Hitzeeinwirkung ermöglichenden reaktiven Zentren geschieht beim Aufbau der Oligourethane in einfacher Weise durch Mitverwendung von ungesättigten Aufbaukomponenten der bei der Beschreibung der Polyester bereits beispielhaft genannten Art, durch Mitverwendung von Aufbaukomponenten, welche neben Mercaptogruppen Gruppen mit aktiven Wasserstoffatomen insbesondere Hydroxylgruppen oder Aminogruppen aufweisen, welche gegenüber Isocyanatgruppen eine höhere Reaktionsbereitschaft als Sulfhydrylgruppen aufweisen; bzw. durch Mitverwendung von teilblockierten Polyisocyanaten, d.h. Umsetzungsprodukte der oben beispielhaft erwähnten Diisocyanate mit Blockierungsmitteln wie z.B. Malonsäurediäthylester, Acetessigsäurediäthylester,  $\epsilon$ -Caprolactam oder Phenol, wobei pro Mol Diisocyanat ein Mol an monofunktionellem Blockierungsmittel zum Einsatz gelangt, oder schließlich durch Herstellung der teilblockierten Diisocyanate "in situ" durch Mitverwendung von Blockierungsmitteln wie  $\epsilon$ -Caprolactam bei der Herstellung der Oligourethane.

Die beim Aufbau der Oligourethane wegen ihrer Reaktionsträgheit gegenüber Isocyanatgruppen an der Isocyanatadditionsreaktion nicht beteiligten Mercaptogruppen gehen im übrigen ebenso wenig in das oben angegebene Verhältnis von Isocyanat-

gruppen gegenüber aktiven Wasserstoffatomen ein wie die gegebenenfalls als potentielle Salzgruppen im Reaktionsgemisch vorliegenden Carboxyl- bzw. Sulfonsäuregruppen.

Außer den oben genannten Ausgangsmaterialien zur Herstellung der erfindungsgemäß einzusetzenden Urethangruppen aufweisenden Kunststoff-Vorläufer können bei deren Herstellung auch monofunktionelle Aufbaukomponenten d.h. insbesondere Monoisocyanate wie Phenylisocyanat oder n-Hexylisocyanat bzw. Monoalkohole der bei der Beschreibung der Polyester bereits beispielhaft genannten Art mitverwendet werden. Das Molekulargewicht des Oligourethans kann auf einfache und an sich bekannte Weise durch Art und Mengenverhältnisse der Aufbaukomponenten eingestellt werden. So wird beispielsweise durch Verwendung eines hohen NCO-Überschusses (Herstellung von NCO-Präpolymeren, die anschließend mit monofunktionellen NCO-reaktiven Verbindungen verschlüsselt werden) oder durch Verwendung eines NCO-Überschusses gegenüber mit NCO-Gruppen reaktiven Gruppen verhindert, daß sich hochmolekulare Polyurethane bei der Isocyanatpolyadditionsreaktion aufbauen. Der Aufbau von unerwünschten hochmolekularen Polyurethanen kann auch durch Mitverwendung von monofunktionellen Aufbaukomponenten gleich zu Beginn der Isocyanat-Polyadditionsreaktion verhindert werden.

Zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens sollte der als Feststoff vorliegende Kunststoff-Vorläufer als Block, in kleineren Stücken oder auch als Pulver vorliegen. Die Zerkleinerung kann mechanisch in einer Mühle erfolgen. Hierzu können Hilfsmittel mitverwandt werden, die eine Aushärtung fördern wie z.B. Trockeneis, oder die ein Verkleben der Feststoffstücke verhindern wie z.B. Siliconzusätze oder Aerosile. Es ist jedoch nicht er-

forderlich, den Kunststoff-Vorläufer zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens zu pulverisieren, da die Oligourethane sich auch spontan in Wasser selbstdispergieren, wenn sie in größeren Stücken in das Wasser eingebracht bzw. mit Wasser übergossen werden.

Die Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens ist denkbar einfach. Man legt beispielsweise das zur Dispergierung benötigte Wasser vor und gibt hierzu unter leichtem Rühren den Kunststoff-Vorläufer in stückiger Form, z.B. als Granulat oder auch in groben Stücken oder als grobes Pulver, zu. Man kann auch den Kunststoff-Vorläufer in stückiger oder grobpulvriger Form vorlegen, mit der benötigten Menge Wasser übergießen und zur rascheren Dispergierung umrühren. Das Gewichtsverhältnis Vorläufer zu Wasser liegt dabei im allgemeinen zwischen 65 : 35 und 5 : 95, vorzugsweise zwischen 55 : 45 und 20 : 80.

Auf das Umrühren kann auch verzichtet werden. Der Dispergierungsvorgang benötigt grundsätzlich keinerlei Scherkräfte; die zur Dispergierung benötigte Zeit ist dann allerdings länger. Bei Abwesenheit eines Rühraggregats empfiehlt es sich, die Mischung hin und wieder zu bewegen oder für kürzere Zeit von Hand durchzurühren.

Die Temperatur während des Dispergiervorgangs soll unterhalb des Erweichungspunktes des festen Präpolymeren liegen, so daß kein Verbacken des Vorläufers zu großen Klumpen erfolgt. Es ist jedoch durchaus möglich gegen Ende des Dispergiervorgangs die Temperatur zu erhöhen, sofern es sich um einen ionische Gruppen enthaltenden Kunststoff-Vorläufer handelt, um auf diese Weise den Lösevorgang zu beschleunigen.



Wesentlich ist für das erfindungsgemäße Verfahren, daß beim Dispergiervorgang stets das Wasser die kontinuierliche Phase ist. Nur so ist es in einfacher Weise möglich, den Feststoff unterhalb seines Erweichungspunktes zu einer Dispersion zu "lösen".

Beim "Lösen" ist prinzipiell auch ein Rühren der Feststoffbrocken möglich, wobei stets das Wasser die kontinuierliche Phase darstellt.

Der Dispergiervorgang in Abhängigkeit vom Schmelzpunkt des Präpolymeren kann bei 1 bis 150°C, vorzugsweise bei 20 bis 70°C ganz besonders bevorzugt bei Raumtemperatur erfolgen. Er erfolgt generell unterhalb des Schmelzpunktes des Festkörpers.

Der Dispergiervorgang kann durch Emulgatoren unterstützt werden. Dies ist aber nicht notwendig. Er kann gegebenenfalls auch unter Zuhilfenahme geringer Mengen von Lösungsmitteln erfolgen.

Die so erhaltenen Dispersionen der Kunststoff-Vorläufer eignen sich zur Herstellung von Filmen und Überzügen auf beliebigen Substraten. Sie lassen sich z.B. für die Lederzurichtung einsetzen oder können für die Beschichtung der unterschiedlichsten Materialien, u.a. auch für die Textilbeschichtung, verwandt werden. Hier können sie z.B. als Deckstrich Anwendung finden. Bedeutende Anwendungsgebiete stellen ferner die Verwendung als Klebstoff oder als Lack dar. Weitere Verwendungsmöglichkeiten liegen z.B. auf den Gebieten Glasfaserschlichte, Dispergierhilfsmittel, Imprägnierungen von Faser und Textilien vor. Auch sind diese Produkte als Zusatz zu Kunststoffdispersionen anzusehen oder als Bindemittel für z.B. Kork- oder Holzmehl, Glasfasern, Asbest, panierartige Materialien, Plastik- oder Gummiabfälle und keramische Materialien.

Die aus den Dispersionen hergestellten Flächengebilde härten bei Vorliegen von Mercaptogruppen oder von olefinischen Doppelbindungen in Kombination mit den üblichen Sikkativen bereits bei Raumtemperatur durch den Einfluß von Luftsauerstoff aus. Dieser Vorgang kann jedoch durch Erhitzen der Flächengebilde beispielsweise auf Temperaturen bis 180°C beschleunigt werden. Blockierte Isocyanatgruppen als Vernetzungszentren enthaltende Kunststoff-Vorläufer werden erfindungsgemäß als wäßrige Dispersion zu verarbeitende Hitze- selbstvernetzende Einbrennlacke auf Hitze- beständigen Substraten verarbeitet. Der hierzu erforderliche Einbrennvorgang findet im allgemeinen bei Temperaturen von 90 bis 220°C während 2 bis 20 Minuten statt.

Selbstverständlich ist es auch möglich, die Kunststoffvorläufer zusätzlich zu der erfindungsgemäßen Vernetzung mittels zugesetzter Vernetzungsmittel wie z.B. Formaldehyd oder Melaminharzen gemäß Patentanmeldung P 2543091.5 zu vernetzen.

Beispiel 1Ansatz:

292,4	g	eines auf Bisphenol A gestarteten Polypropylen-oxidäthers (OHZ 197) (PAA)
95,4	g	propoxylierten Adduktes aus 2-Butendiol-1,4 und $\text{NaHSO}_3$ (OHZ 264, 76,2 %ig in Toluol) (AD)
172,5	g	Hexamethyldiisocyanat-(1,6) (H)
90,0	g	Mercaptoanilin

Durchführung:

Der Polyäther (PAA) und das Addukt (AD) werden entwässert. Bei 60°C wird das Diisocyanat (H) zugegeben. Man rührt das Reaktionsgemisch bei 70°C bis ein NCO-Wert von 5,3 % erreicht ist. Bei 70°C gibt man nun unter Stickstoffatmosphäre das Mercaptoanilin zu. Die Temperatur steigt exotherm bis 100°C an. Man rührt bei 100°C bis die Schmelze NCO-frei ist. Die Schmelze wird 90°C warm auf eine Platte gegossen und nach dem Abkühlen mechanisch pulverisiert. Der Feststoff hat einen Schmelzbereich von ca. 40 - 60°C. Das mittlere Molekulargewicht errechnet sich zu 1745. Der Gehalt des festen Oligourethans an  $\text{SO}_3^-$ -Gruppen liegt bei 27,2 Milliäquivalenten/100 g. Der Feststoff enthält 1,15 S-H-Gruppen/1000 Molekulargewichtseinheiten.

30 g des zerkleinerten Feststoffes werden unter langsamem Rühren bei Raumtemperatur in 90 g Wasser eingetragen. Nach 2-stündigem Rühren bei Raumtemperatur ist eine homogene 25 %ige Dispersion entstanden. Die aus dieser Dispersion hergestellten Filme sind nach dem Trocknen bei Raumtemperatur über Nacht oder bei 140°C (15 Minuten) elastisch und haben Zugfestigkeiten von ca. 20 kp/cm<sup>2</sup>.

Beispiel 2Ansatz:

342	g	eines auf Bisphenol A gestarteten Polypropylen-oxidäthers (OHZ 197) (PAA)
109	g	propoxylierten Adduktes aus 2-Butendiol-1,4 und $\text{NaHSO}_3$ (OHZ 257, 80.%ig in Toluol) (AD)
201,6	g	Hexamethyldiisocyanat-1,6
62,4	g	2-Hydroxyäthylmercaptan

Durchführung vgl. Beispiel 1

Der Feststoff hat einen Schmelzbereich von 75 - 90°C. Sein mittleres Molekulargewicht errechnet sich zu 1733. Der Gehalt des festen Oligourethans an  $\text{SO}_3^{\ominus}$ -Gruppen liegt bei 28,9 Milliäquivalenten/100 g Feststoff.

Das Produkt enthält 1,15 S-H-Gruppen/1000 Molekulargewichtseinheiten.

30 g des zerkleinerten Produkts werden in einem Becherglas mit 80 g Wasser übergossen und gelinde gerührt. Nach 2-stündigem Rühren ist eine homogene feinteilige Dispersion mit einer Fordbecherauslaufzeit (4 mm Düse) von 14 sec bei einem Feststoffgehalt von 28,0 Gew.-% entstanden. Ein mit dieser Dispersion auf eine Glasplatte aufgezogener Film trocknet nach 12-stündiger Lagerung bei Raumtemperatur zu einem klaren, gelblichen Film, der sich in Aceton nicht löst.

Beispiel 3Ansatz

- 342 g eines auf Bisphenol A gestarteten Polypropylenoxid-  
äthers (OHZ 197) (PAA)  
113 g eines teilweise mit  $\text{NaHSO}_3$  umgesetzten propoxylierten  
2-Butendiols-1,4 (OHZ 263; JZ 7,0; 80 %ig in Toluol)  
(AD)  
5,4 g Trimethylolpropan  
175,4 g Hexamethyldiisocyanat  
27,1 g 2-Hydroxyäthylmercaptan

Durchführung vgl. Beispiel 1

Der Feststoff hat einen Schmelzbereich von 80-95°C. Sein mittleres Molekulargewicht errechnet sich zu 3690. Der Gehalt des festen Oligourethans an  $\text{SO}_3^\ominus$ -Gruppen beträgt 29,7 Milliäquivalent/100 g Feststoff. Der Gehalt an SH-Gruppen beträgt 0,543/1000 Molekulargewichtseinheiten.

30 g des zerkleinerten Produkts werden bei Raumtemperatur in 50 g Wasser eingetragen und innerhalb von 2 Stunden zu einer feinteiligen Dispersion verrührt. Die Dispersion weist eine Fordbecherauslaufzeit (4 mm Düse) von 21 sec bei einem Feststoffgehalt von 40,5 Gew.-% auf. Der pH-Wert der Dispersion beträgt 5,1.

Beim Ausheizen des Films entsteht ein gelbliches sehr hartes, lackartiges, klares Flächengebilde, das gute Hafteigenschaften zeigt.

Ein analoger Feststoff, der 24,5 Milliäquivalente an  $\text{SO}_3^\ominus$ -Gruppen in 100 g Feststoff enthält, läßt sich ebenfalls gut in Wasser dispergieren. Sein mittleres Molekulargewicht beträgt 3704. Die Dispersion hat bei 31 % Feststoff eine Fordbecherauslaufzeit (4 mm Düse) von 21 Sekunden.

Der ausgeheizte Film ist mit dem oben beschriebenen nahezu identisch, nur ist seine Wasserresistenz etwas höher.

Beispiel 4Ansatz:

- 108,8 g eines propoxylierten Adduktes aus 2-Butendiol-1,4 und  $\text{NaHSO}_3$  (OHZ 197, 80 %ig in Toluol) (AD)  
 458 g eines Polyesters aus Butandiol, Adipinsäure und Maleinsäure-Anhydrid (OHZ 97,5, Jod-Z. 22) (PE)  
 151,2 g Hexamethylen-diisocyanat-1,6 (H)  
 36 g Harnstoff

Durchführung:

Das Addukt (AD) wird unter Vakuum bei  $100^\circ\text{C}$  vom Toluol befreit und anschließend auf  $80^\circ\text{C}$  abgekühlt. Man rührt den Ester (PE) bei  $80^\circ\text{C}$  unter Stickstoffatmosphäre ein. Die weiteren Reaktionsschritte werden ebenfalls unter Stickstoffatmosphäre durchgeführt. Bei  $80^\circ\text{C}$  verrührt man die Diolkomponenten mit dem Diisocyanat (H) solange bis ein NCO-Wert von 3,1 % erreicht ist. Die Reaktion ist exotherm bis  $100^\circ\text{C}$ . Anschließend gibt man den Harnstoff zu der Reaktionsmischung und heizt auf  $130^\circ\text{C}$ . Man rührt die Reaktionsmischung bis sie NCO-frei ist. Dann wird sie heiß auf eine Platte gegossen. Nach dem Erkalten kann man sie zerkleinern.

Der Feststoff hat einen Schmelzbereich von  $105 - 130^\circ\text{C}$ . Das mittlere Molekulargewicht errechnet sich zu 2440. Der Gehalt des festen Oligourethans an  $\text{SO}_3^-$ -Gruppen liegt bei 27,3 Milliäquivalenten/100 g Feststoff.

Das Oligourethan hat einen Gehalt von 0,542 olefinisch ungesättigten Doppelbindungen pro 1000 Molekulargewichtseinheiten.

30 g des zerkleinerten Feststoffs werden mit 100 ml kaltem Wasser übergossen und bei Raumtemperatur auf einem Magnetrührer eine Stunde zu einer 26,5 Gew.-%igen Dispersion verrührt. Die Dispersion hat eine Fordbecherauslaufzeit (4 mm Düse) von 14,8 Sekunden. Nach Zusatz von 2 Gew.-% Kobaltnaphthenat (bezogen auf Feststoff) werden Filme auf Glasplatten aufgezogen, die über Nacht bei Raumtemperatur zu klaren harten Überzügen austrocknen.

Beispiel 5Ansatz

- 342 g eines auf Bisphenol A gestarteten Polypropylenoxid-äthers (OHZ 197) (PAA)  
113 g eines teilweise mit  $\text{NaHSO}_3$  umgesetzten propoxylierten 2-Butendiols-1,4 (OHZ 263; JZ 7,0; 80 %ig in Toluol) (AD)  
5,4 g Trimethylolpropan (TMP)  
175,4 g Hexamethylendiisocyanat-1,6 (H)  
39,2 g  $\epsilon$ -Caprolactam

Durchführung

Der Polyäther (PAA), das Umsetzungsprodukt (AD) und das TMP werden bei  $110^\circ\text{C}$  im Vakuum unter Rühren entwässert. Nach Abkühlen auf  $70^\circ\text{C}$  wird das Diisocyanat (H) zugegeben und auf  $100^\circ\text{C}$  aufgeheizt, bis ein NCO-Wert von 2,4 % erreicht ist. Man gibt nun das  $\epsilon$ -Caprolactam zu und erhitzt solange auf  $95 - 100^\circ\text{C}$ , wobei gegen Ende der Reaktion 2 Tropfen Sn-Octoat zugegeben werden, bis keine NCO-Gruppen mehr nachgewiesen werden können. Dann wird die heiße Schmelze auf eine Platte gegossen und nach dem Abkühlen zerkleinert.

Der Feststoff hat einen Schmelzbereich von  $85 - 95^\circ\text{C}$ . Sein mittleres Molekulargewicht beträgt 3760. Der Gehalt des festen Oligourethans an  $\text{SO}_3^0$ -Gruppen beträgt 29,1 Milliäquivalente/100 g Feststoff. Es liegen 0,532 verkappte Isocyanatgruppen pro 1000 Molekulargewichtseinheiten vor.

30 g des zerkleinerten Produkts lassen sich nach dem Übergießen mit 75 ml Wasser bei Raumtemperatur mittels eines Magnetrührers zu einer zentrifugenstabilen Dispersion anrühren, die im durchscheinenden Licht einen Tyndall-Effekt zeigt. Die Fordbecher-auslaufzeit (4 mm Düse) beträgt 17 Sekunden bei einem Feststoffgehalt von 30,4 %. Der pH-Wert beträgt 5,4.

31

2642073

Heizt man den hieraus gebildeten Film bei ca.  $160^{\circ}\text{C}$  aus, so erhält man eine harte, klare, gelbliche nahezu kratzfeste Beschichtung. Ein Zusatz von Aminen verbessert die Härte nicht.

#### Beispiel 6

##### Ansatz:

285	g	eines auf Bisphenol A gestarteten Polypropylenoxid-äthers (OHZ 197) (PAA)
32	g	N-Methyldiäthanolamin (MDA)
193,8	g	Hexamethylendiisocyanat-1,6 (H)
32	g	Dimethylsulfat (DMS)
73,2	g	$\epsilon$ -Caprolactam

##### Durchführung

Der Polyäther (PAA) wird entwässert. Nach dem Abkühlen auf  $80^{\circ}\text{C}$  wird das MDA zugegeben. Nach 10minütigem Einrühren bei  $80^{\circ}\text{C}$  das Diisocyanat (H) zugeben und solange bei  $90^{\circ}\text{C}$  rühren bis ein NCO-Wert von 5,1 % erreicht ist. Dann wird auf  $65^{\circ}\text{C}$  abgekühlt und das DMS eingerührt. Anschließend wird das  $\epsilon$ -Caprolactam zugegeben und solange bei  $75^{\circ}\text{C}$  verrührt bis keine NCO-Gruppen mehr festgestellt werden können. Dann wird die heiße Schmelze auf eine Platte gegossen und nach dem Abkühlen zerkleinert.

Der Feststoff hat einen Schmelzbereich von  $65 - 75^{\circ}\text{C}$ , ist aber etwas klebrig. Sein mittleres Molekulargewicht errechnet sich zu 1904. Der Gehalt des festen Oligourethans an kationischen Gruppen beträgt 42,4 Milliäquivalente/100 g Feststoff. Es liegen 1,05 verkappte Isocyanatgruppen pro 1000 Molekulargewichtseinheiten vor.

30 g des zerkleinerten Produkts lassen sich nach Übergießen mit 70 ml Wasser in 30 Minuten zu einer sedimentstabilen Dispersion anrühren, die eine Viskosität von 200 cP (25,3 % Feststoff) hat. Diese Viskosität zieht nach 2 Tagen auf ca. 6000 cP an. Der pH-Wert beträgt 6,3.

Der ausgeheizte Film aus dieser Dispersion ist klar, aber etwas weicher als der der Beispiele 3 und 5.



Beispiel 7Ansatz:

285,0	g	eines auf Bisphenol A gestarteten Polypropylenoxid-äthers (OHZ 197) (PPA)
33,5	g	Dimethylolpropionsäure (DMPS)
151,2	g	Hexamethylendiisocyanat-(1,6) (H)
33,3	g	$\epsilon$ -Caprolactam
22,2	g	N,N'-Dimethylaminoäthanol

Durchführung:

Der Polyäther (PPA) wird 30 Minuten bei 120°C im Wasserstrahlvakuum unter Rühren entwässert und dann auf 80°C abgekühlt. Es wird die DMPS bei 80°C homogen eingerührt. Anschließend wird bei 70°C das Diisocyanat (H) zugegeben und solange verrührt, bis ein NCO-Wert von 2,65 % erreicht ist. Dann wird das  $\epsilon$ -Caprolactam zugegeben und die Schmelze NCO-frei gerührt, wobei die Temperatur auf 120-130°C erhöht wird. Wenn keine NCO-Gruppen mehr gefunden werden, rührt man das N,N'-Dimethylaminoäthanol ein und verrührt 20 Minuten lang. Anschließend gießt man die heiße Schmelze auf eine Platte und läßt sie auf Raumtemperatur abkühlen. Der Feststoff wird mechanisch zerkleinert. Er hat einen Schmelzbereich von 100-110°C. Sein mittleres Molekulargewicht errechnet sich zu 3564. Der Gehalt des festen Oligourethans an CO<sub>2</sub>-Gruppen liegt bei 47,5 Milliäquivalenten/100 g Feststoff. Er hat 0,56 blockierte NCO-Gruppen/1000 Molekulargewichts-Einheiten.

30 g des zerkleinerten Feststoffs lassen sich leicht durch Übergießen mit 70 g Wasser innerhalb von einer Stunde bei Raumtemperatur auf dem Magnetrührer zu einer Dispersion mit einem Tyndall-Effekt im durchscheinenden Licht dispergieren. Die Dispersion hat bei einem Feststoffgehalt von 31,2 % eine Viskosität von 2000 cP und einen pH-Wert von 6,6. Trocknet man einen Film von dieser Dispersion 10 Minuten bei 180°C, so erhält man einen klaren, harten, gut haftenden, lackartigen Überzug.

Beispiel 8Ansatz:

285	g	eines auf Bisphenol A gestarteten Polypropylenoxid-äthers (OHZ 197) (PAA)
35	g	Dispergator A
25	g	Dimethylolpropionsäure (DMPS)
153,4	g	Hexamethylendiisocyanat-(1,6)
47,6	g	ε -Caprolactam

Dispergator A:

An das Umsetzungsprodukt eines auf Butanol gestarteten Polyäthylenoxidpolyäthers, der ca. 17 % Polypropylenoxidgruppen enthält, mit Hexamethylendiisocyanat-(1,6) (NCO/OH = 2:1) wird N,N-Diäthanolamin addiert (NCO/NH = 1:1). Das Molekulargewicht beträgt 2250. Der Äthylenoxidanteil beträgt ca. 77 Gewichtsprozent.

Durchführung: (vgl. Beispiel 3)

Der Feststoff hat einen Schmelzbereich von 85-95°C. Sein mittleres Molekulargewicht errechnet sich zu 2592. Der Gehalt des festen Oligourethans an  $\text{CO}_2^{\ominus}$ -Gruppen liegt bei 34,1 Milliäquivalenten/100 g Feststoff. Der Gehalt an  $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}$ -Einheiten beträgt 4,9 %. Er hat 0,77 blockierte NCO-Gruppen/1000 Molekulargewichts-Einheiten.

Das zerkleinerte Produkt löst sich gut in Wasser zu einer feinteiligen Dispersion mit Tyndall-Effekt im Durchscheinenden Licht, wenn man 100 g Feststoff in 210 g Wasser, das 4,6 g 25-%igen Ammoniak enthält, in einem Becherglas auf einen Magnetrührer bei Raumtemperatur rührt. Die Dispersion hat bei einem Feststoff von 25,7 % eine Fordbecherauslaufzeit (4 mm Düse) von 20 Sekunden und einen pH-Wert von 8,4. Trocknet man einen Film von dieser Dispersion bei 180°C 10 Minuten lang, so erhält man einen klaren, harten, gut auf Glas haftenden Film.

Beispiel 9Ansatz:

342,0 g eines auf Bisphenol A gestarteten Polypropylenoxid-  
äthers (OHZ 197) (PPA)  
35,7 g N-Methyldiäthanolamin (N-MDA)  
181,5 g Hexamethyldiisocyanat-(1,6) (H)  
35,7 g Dimethylsulfat (DMS)  
40,6 g  $\epsilon$ -Caprolactam

Durchführung:

Der Polyäther (PPA) wird 30 Minuten bei 120°C im Wasserstrahl-  
vakuum unter Rühren entwässert und dann auf 40°C abgekühlt.  
Das tert. Amin (N-MDA) wird zugegeben. Das Gemisch wird 10 Mi-  
nuten verrührt. Dann wird bei 40°C das Diisocyanat (H) zugege-  
ben. Man rührt bei einer Temperatur von 50-60°C bis zu einem  
NCO-Wert von 2,7 %. Dann wird bei dieser Temperatur das DMS  
zugegeben und nach weiteren 2 Minuten das  $\epsilon$ -Caprolactam. Die  
Schmelze wird nun NCO-frei gerührt, wobei in der letzten Phase  
3 Tropfen Sn-octoat als Katalysator zugegeben werden. Die  
Schmelze wird während dieser Phase bis auf 120°C erwärmt. Die  
120°C heiße Schmelze wird auf eine Platte gegossen und auf  
Raumtemperatur abgekühlt. Das Produkt wird mechanisch zerklei-  
nert. Das Oligourethan hat einen Schmelzbereich von 100-110°C.  
Sein mittleres Molekulargewicht errechnet sich zu 3538. Der  
Gehalt des Feststoffes an kationischen Gruppen liegt bei 44,5  
Milliäquivalenten/100 g Feststoff. Der Feststoff hat 0,45  
blockierte NCO-Gruppen/1000 Molekulargewichts-Einheiten.

Das zerkleinerte Produkt läßt sich innerhalb 4 Stunden in Wasser  
dispergieren, wenn man 30 g Feststoff unter langsamem Rühren auf  
dem Magnetrührer in 100 ml Wasser bei Raumtemperatur einträgt.  
Die Dispersion hat bei einem Feststoffgehalt von 23,5 % eine

Fordbecherauslaufzeit (4 mm Düse) von 24 Sekunden und einen pH-Wert von 5,6. Der bei 180°C 10 Minuten lang ausgeheizte Film der Dispersion wird klar und hart und zeigt sehr gute Hafteigenschaften an Glas.

#### Beispiel 10

##### Ansatz:

118,6 g Propandiol-1,2 (P)  
80,4 g Trimethylolpropan (TMP)  
23,7 g Adipinsäure (A)  
121,9 g Isophthalsäure (I)  
70,2 g Maleinsäureanhydrid (MSA)  
46,8 g Tetrahydrophthalsäureanhydrid (THPA)

##### Durchführung:

In einem Kolben werden die Alkohole (P), (TMP) und die Säuren (A), (I), (MSA) und (THPA) unter Stickstoff bei 220°C unter Abdestillieren von Wasser solange gerührt (ca. 12 Stunden), bis eine klare, gelb-braune Schmelze vorliegt. Die heiße Schmelze wird auf eine Platte gegossen und auf Raumtemperatur abgekühlt.

Der Feststoff hat einen Erweichungsbereich von 70 - 85°C, eine SZ von 70,7 und eine OHZ von 181,5, woraus sich ein rechnerisches Molekulargewicht von ca. 1000 ergibt. Der Feststoff enthält 2,22 Doppelbindungen/1000 Molekulargewichtseinheiten.

30 g des zerkleinerten Feststoffs werden unter Stickstoff-Atmosphäre in 125 ml Wasser, das 3,04 g N,N-Dimethylamino-

Äthanol enthält, unter langsamem Rühren eingetragen und innerhalb von ca. 3 Stunden bei Raumtemperatur dispergiert. Die Dispersion hat bei einem Feststoffgehalt von 21 % eine Fordbecherauslaufzeit (4 mm Düse) von 14 Sekunden. Der pH-Wert beträgt 8. Der Feststoff enthält 113 Milliäquivalente an  $\text{CO}_2^\ominus$ -Gruppen/100 g Feststoff.

Die Dispersion wird mit 2 % Co-Naphtthenat (bezogen auf Dispersion) als Sikkativ versetzt. Der anschließend gezogene Film wird nach dem Ausheizen (10 Minuten  $140^\circ\text{C}$ ) hart und klar.

#### Beispiel 11

##### Ansatz:

372,4 g	eines Polyesters aus Butandiol, Phthalsäure und Maleinsäureanhydrid (OHZ 115,6; SZ 4,9; IZ 36,3) (PE)
98,8 g	eines teilweise mit $\text{NaHSO}_3$ umgesetzten propoxylierten 2-Butendiols-1,4 (OHZ 263; JZ 7,0; 80 %ig in Toluol) (AD)
127,8 g	Hexamethylendiisocyanat-1,6 (H)
39,7 g	$\epsilon$ -Caprolactam

##### Durchführung:

Das Addukt (AD) wird unter Vakuum bei  $110^\circ\text{C}$  vom Toluol befreit und anschließend auf  $80^\circ\text{C}$  abgekühlt. Man rührt den Ester (PE) bei  $80^\circ\text{C}$  unter Stickstoff-Atmosphäre ein. Die weiteren Reaktionsschritte werden ebenfalls unter Stickstoff-Atmosphäre durchgeführt. Anschließend gibt man ebenfalls bei  $80^\circ\text{C}$  das Diisocyanat (H) zu und verrührt das Reaktionsgemisch bei  $100^\circ\text{C}$  bis zu einem NCO-Gehalt von 2,7 % (ca. 40 Minuten). Dann wird das  $\epsilon$ -Caprolactam zugegeben und solange bei  $100$ - $130^\circ\text{C}$  verrührt bis keine NCO-Gruppen mehr nachgewiesen werden können. Die heiße Schmelze wird auf eine Platte gegossen und auf Raumtemperatur abgekühlt.

Der Feststoff hat einen Schmelzbereich von 80-100°C. Er enthält 0,88  $\text{C}=\text{C}$  Doppelbindungen und 0,57 verkappte NCO-Gruppen/1000 Molekulargewichts-Einheiten. Das mittlere Molekulargewicht errechnet sich zu 3526. Der Gehalt des Feststoffes an  $\text{SO}_3^-$ -Gruppen beträgt 26,9 Milliäquivalente/100 g Feststoff.

30 g des zerkleinerten Feststoffes werden unter Stickstoff-Atmosphäre unter langsamem Rühren auf dem Magnetrührer bei Raumtemperatur in 90 ml Wasser eingetragen und innerhalb von 30 Minuten dispergiert. Die entstehende 23,8 %ige wäßrige Dispersion hat eine Fordbecherviskosität (4 mm Düse) von 13 Sekunden und einen pH-Wert von 4.

Gibt man zu der Dispersion 2 % Co-Naphthenat (bezogen auf Feststoff), zieht Filme auf eine Glasplatte und heizt diese Filme 10 Minuten bei 190°C aus, so erhält man klare, harte Überzüge.